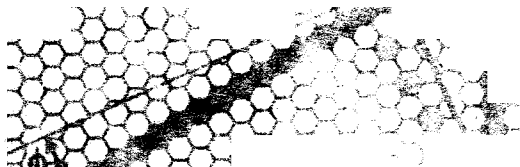


Углеродные нанотрубки

Материалы для компьютеров XXI века



П.Н.Дьячков

Углеродные нанотрубки — своеобразные цилиндрические молекулы диаметром примерно от половины нанометра и длиной до нескольких микрон. Эти полимерные системы впервые обнаружили менее 10 лет назад¹ как побочные продукты синтеза фуллерена C_{60} . Тем не менее уже сейчас на основе углеродных нанотрубок создаются электронные устройства нанометрового (молекулярного) размера. Ожидается, что в обозримом будущем они заменят элементы аналогичного назначения в электронных схемах различных приборов, в том числе современных компьютеров. В результате будет достигнут теоретический предел плотности записи информации (порядка одного бита на молекулу) и вычислительные машины обретут практически неограниченную память и быстродействие, лимитируемое только временем прохождения сигнала через прибор.

Свернутый графитовый слой

Не содержащая дефектов одностенная углеродная нанотрубка представляет собой свернутую в виде цилиндра ленту с упаковкой атомов по типу графита (рис.1). Чтобы представить пространственное расположение атомов в нанотрубке, отложим на графитовом слое вектор $C = (na_1, ma_2)$, где a_1 и a_2 — базисные векторы, а n и m — целые числа. Через точки начала и конца этого вектора проведем перпендикулярно ему две прямые — L и L' и вырежем из слоя бесконечную ленту вдоль этих линий. Свернем ленту в цилиндр так, чтобы прямые L и L' совместились. У нашего цилиндра L будет образующей, а длина окружности равна модулю векто-



Павел Николаевич Дьячков, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН. Работает в области квантовой химии и материаловедения. Автор четырех монографий, включая «Heteroligand molecules: structure, stability, transformations» (совместно с А.А.Левиным. London, 2000).

ра C . Так мы получим нанотрубку (n, m) . В общем случае нанотрубки обладают винтовой осью симметрии (тогда говорят, что они хиральны). Нехиральными оказываются нанотрубки $(n, 0)$ и (n, n) , в которых углеродные шестиугольники ориентированы параллельно и перпендикулярно оси цилиндра соответственно.

¹ Iijima S. // Nature. 1991. V.354. P.56—58.

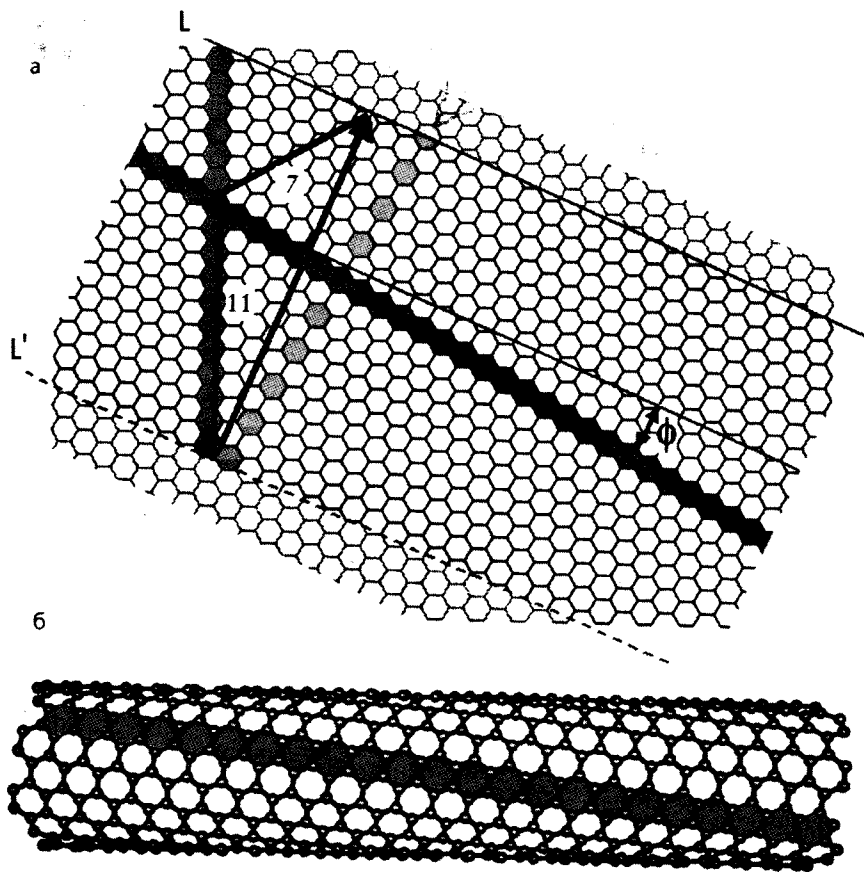


Рис.1. Построение модели нанотрубки: а) графитовый слой и лента (11, 7); б) нанотрубка (11, 7). Кроме индексов (n, m) , геометрию нанотрубки можно охарактеризовать длиной окружности цилиндра C и углом хиральности Φ . Если вектор C совпадает с вертикальной или наклонной «разрезанной» линией шестиугольников, получаются нехиральные трубки $(n, 0)$ и (n, n) .

Металлы и полупроводники

Для создания электронных устройств и их объединения в сложные приборы требуются полупроводники и материалы с высокой электропроводностью. Нанотрубки с разными значениями индексов (n, m) — это полимеры разного строения, а потому они должны обладать разными электрическими свойствами. Зависимости электрических свойств нанотрубок от геометрических параметров были предсказаны на основе квантово-химических расчетов их зонной структуры². Было отмечено, что все атомы углерода в нанотрубках имеют тройную координацию, а значит, нанотрубки — сопряженные ароматические системы, в которых три из четырех валентных электронов каждого углерода образуют локализованные σ -связи, а четвертый участвует в образовании

делокализованной π -системы (как, например, в бензоле). Эти π -электроны слабо связаны со своими атомами, поэтому именно они могут участвовать в переносе заряда в системе. Высокая (металлическая) проводимость должна появиться, если занятые π -состояния не отделены от вакантных π^* -состояний (рис.2). В противном случае нанотрубка — полупроводник. Расчеты показали, что металлическим типом зонной структуры обладают те, для которых разность $n - m$ кратна трем, — т.е. треть нанотрубок. Остальные нанотрубки должны быть полупроводниками с шириной запрещенной зоны от нескольких десятых до примерно двух эВ, возрастающей с уменьшением диаметра нанотрубки. Потребовалось целых шесть лет, чтобы квантово-химический прогноз подтвердился экспериментально³. Наконец, методами сканирующей туннельной микроскопии для ин-

² Saito R., Fujita M., Dresselhaus G. et al. // Phys. Rev. B. 1992. V.46. P.1804—1811.

³ Wildöer J.W.G., Venema L.C., Rinzler A.G. et al. // Nature. 1998. V.391. P.59—62.

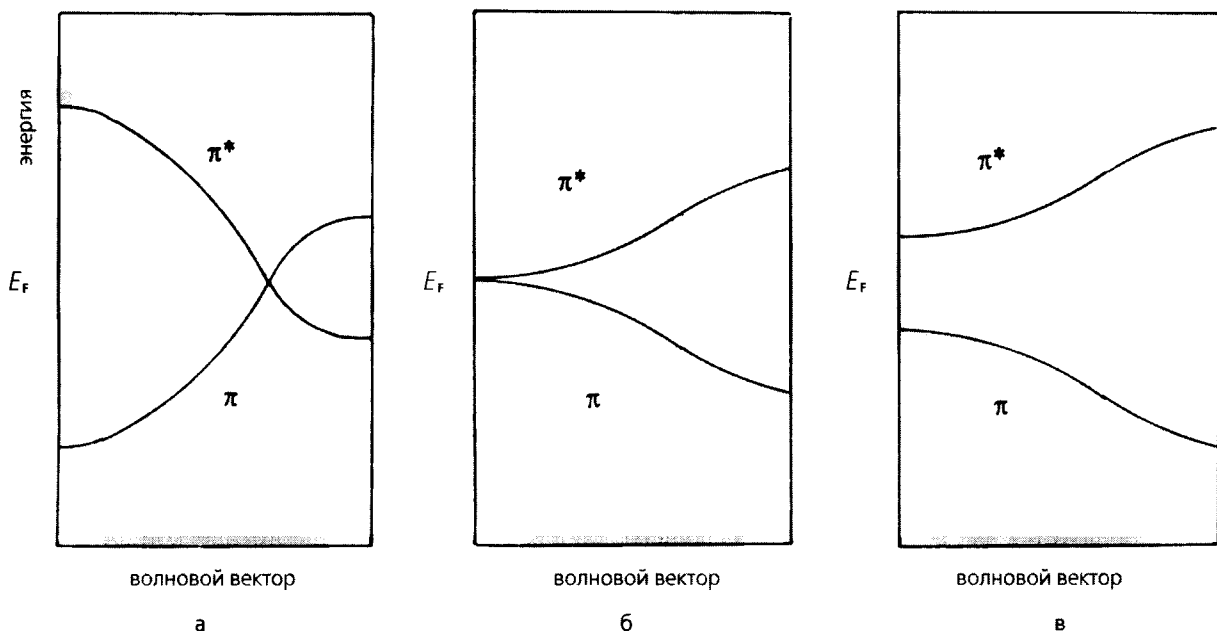


Рис.2. Электронная структура нехиральных трубок: а) все трубки (n, n) металлические; трубки $(n, 0)$ металлические, если n кратно трем (б), иначе они полупроводниковые (в). Уровень Ферми E_F разделяет занятые и вакантные состояния.

дивидуальных нанотрубок — фактически для объектов молекулярного размера — удалось определить атомную структуру (геометрию — по топографическим изображениям) и электропроводность⁴ (по зависимости тока I через нанотрубку от напряжения смещения V).

Диод

Цилиндрические неизогнутые нанотрубки образуются из повторяющихся углеродных шестиугольников. Если углеродный шестиугольник заменить, например, на пятиугольник, семиугольник или на два таких дефекта, как показано на рис.3, нанотрубка изогнется. С разных сторон относительно изгиба ориентация углеродных шестиугольников оказывается различной. Но с изменением ориентации шестиугольников по отношению к оси нанотрубки меняется ее электронный спектр, положение уровня Ферми, ширина оптической щели и т.п. В частности, для приведенного на рис.3 случая, слева относительно изгиба нанотрубка должна быть металлической, а справа — полупроводниковой. Таким образом, эта изогнутая нанотрубка должна представлять собой молекулярный гетеропереход металл—полупроводник. Если рассматривать данные куски

нанотрубки изолированно, с разных сторон относительно изгиба электроны на уровне Ферми обладают разной энергией. В единой системе выигрыш в энергии приводит к перетеканию заряда и образованию потенциального барьера. Электрический ток в таком переходе течет только в том случае, если электроны перемещаются из области нанотрубки с большей энергией Ферми в область с меньшей. Иначе говоря, ток может течь только в одном направлении. «Односторон-

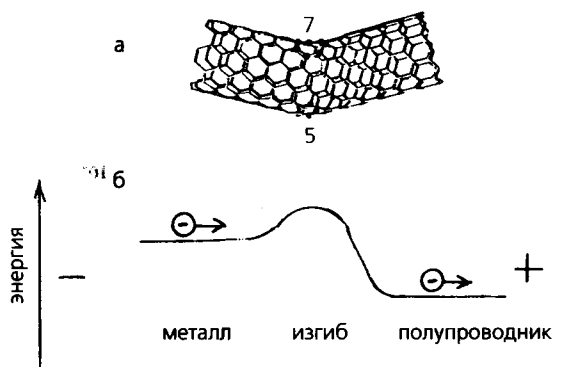


Рис.3. Влияние дефекта семиугольник—пятиугольник на геометрию нанотрубки (а) и энергию подвижных электронов (б).

⁴ Электросопротивление единичных углеродных нанотрубок // Природа. 1997. №1. С.107—108.

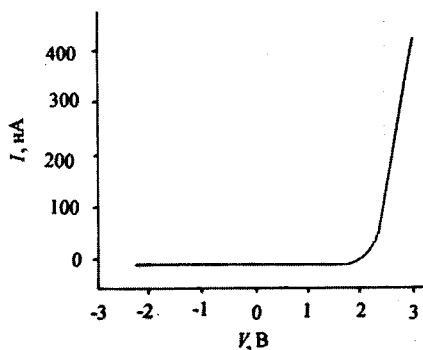


Рис.4. Выпрямляющий диод на изогнутой нанотрубке. Нанотрубка лежит на непроводящей (кварцевой) подложке в контакте с двумя сверхтонкими проводниками (а); вольт-амперная характеристика для такой системы (б).

6

нее» прохождение тока через нанотрубку с изгибом⁵ используется для создания выпрямляющего диода — одного из основных элементов электронных схем (рис.4).

Полевой транзистор

На основе полупроводниковой или металлической нанотрубки удалось сделать полевые транзисторы, работающие при комнатной (в первом случае) и сверхнизкой (во втором) температуре. Полевые транзисторы (триоды) — электронные устройства, на перенос заряда через которые оказывает сильное влияние внешнее (управляющее) электрическое поле, что используется в усилителях электрического сигнала, переключателях и т.п.

В транзисторе на полупроводниковой нанотрубке⁶ электрическое поле управляет концентрацией носителей в зонах делокализованных состояний (рис.5). В полупроводниковой нанотрубке

состояния валентной зоны отделены от состояний зоны проводимости энергетической щелью — запрещенной зоной. Из-за наличия этой щели при обычных условиях концентрация носителей в зонах мала и нанотрубка обладает высоким сопротивлением. При подаче на третий электрод (затвор) электрического потенциала U в области нанотрубки возникает электрическое поле и изгиб энергетических зон изменяется. При этом концентрация дырок в валентной зоне (и соответственно электропроводность) возрастает по экспоненциальному закону со смещением края зоны относительно уровня Ферми. При потенциале затвора около -6 В концентрация дырок достигает максимального значения, сопротивление — минимального, а нанотрубка становится металлической.

При создании полевого транзистора на металлической нанотрубке⁷ используются эффекты туннельного переноса электронов через нанотрубку по отдельным молекулярным орбиталиям. Из-за конечной длины нанотрубки ее электронный спектр, строго говоря, не непрерывен, как показано на рис.2, а дискретен, с расстоянием между отдельными уровнями ~ 1 мэВ при длине нанотрубки ~ 1 мкм (рис.6). Такой характер расщепления уров-

⁵ Yao Z., Henk P., Leon B. et al. // Nature. 1999. V.402. P.273–276.
⁶ Tans S.J., Verschuieren A.R.M., Dekker C. // Ibid. 1998. V.393. P.47–52; см. также: Транзистор на основе углеродной нанотрубки // Природа. 1999. №2. С.104–105.

⁷ Tans S.J., Devoret M.H., Dai H. // Ibid. 1997. V.386. P.474–477.

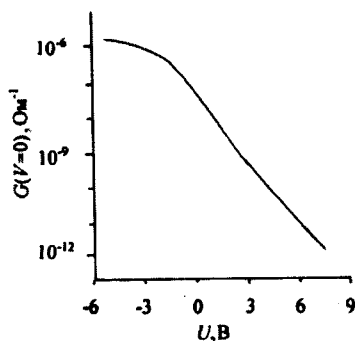
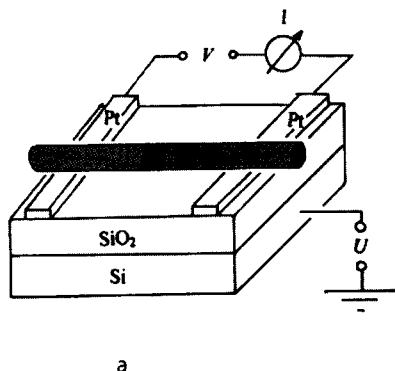
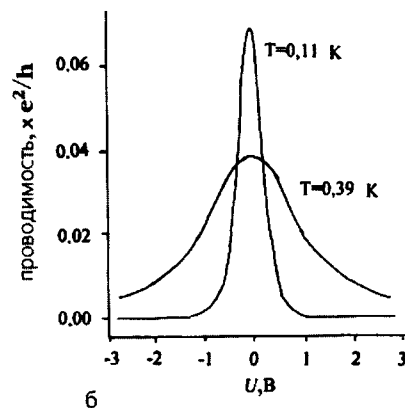
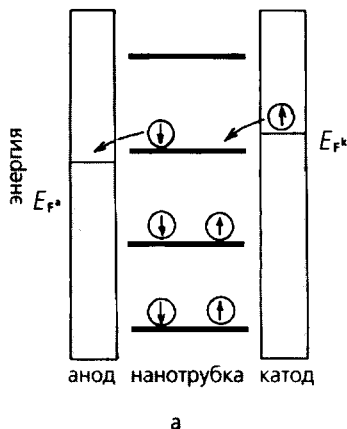


Рис.5. Полевой транзистор на полупроводниковой нанотрубке. Нанотрубка лежит на непроводящей (кварцевой) подложке в контакте с двумя сверхтонкими проводниками, в качестве третьего электрода (затвора) используется кремниевый слой (а); зависимость проводимости в цепи от потенциала затвора (б).

Рис.6. Схема переноса электронов с участием одного дискретного уровня в полевом транзисторе на металлической нанотрубке (а) и зависимость проводимости в цепи от потенциала затвора (б).



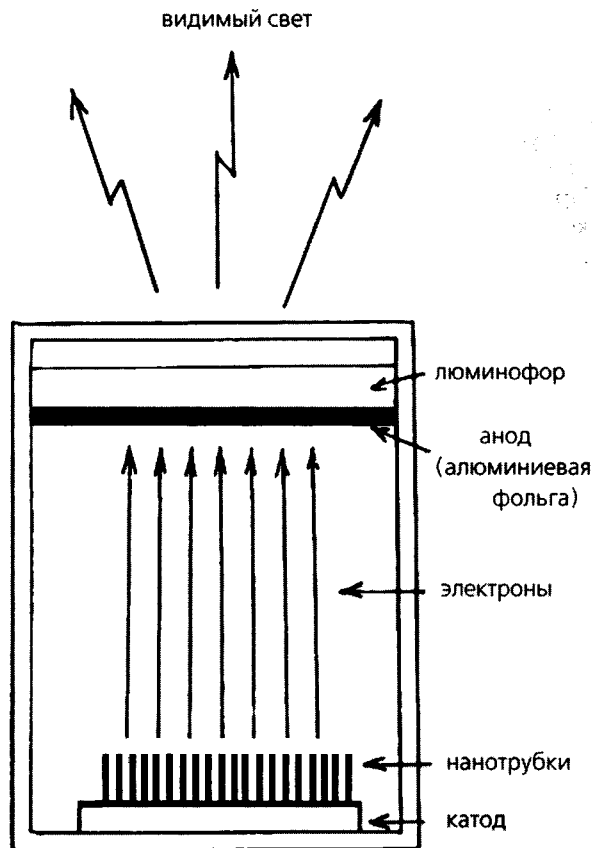
ней, конечно, не сказывается на электропроводности нанотрубки, например, при комнатной температуре (0.025 эВ), но полностью определяет ее электрические свойства при температуре ниже 1 К. Проводимость металлической нанотрубки в таких условиях обусловлена тем, что электроны перескакивают (туннелируют) с верхнего заполненного уровня катода на проводящий дискретный уровень нанотрубки, а затем с нанотрубки на нижний незаполненный уровень анода. В пределах нанотрубки туннелирование электрона происходит очень легко (практически без рассеяния и без потерь энергии) за счет π -электронных состояний, делокализованных на всю длину нанотрубки. Высокая металлическая проводимость в электрической цепи возможна в случае, если так же легко осуществляется перенос электронов между нанотрубкой и электродами. В эксперименте это достигается возможно более точной подгонкой уровней Ферми электродов к энергии проводящего уровня нанотрубки. Включение внешнего электрического поля при подаче электрического потенциала на третий электрод смещает электронный уровень нанотрубки, и ее сопротивление возрастает.

ского поля вблизи заряженной нанотрубки искривляются и в окрестности острия нанотрубки напряженность поля становится огромной, причем тем больше, чем тоньше нанотрубка. Такое локальное поле может вырывать электроны из нанотрубки. Под действием внешнего поля летящие электроны формируются в пучок. Этот эффект, на-

Дисплей

Дисплей — это первое, что мы видим, когда подходим к компьютеру. Оказалось, что углеродные нанотрубки могут быть полезны также и для создания дисплеев нового поколения⁸.

Рассмотрим углеродную нанотрубку, закрепленную на катоде и ориентированную в направлении анода (рис.7). Если на электроды подать напряжение соответствующей полярности, нанотрубка заряжается отрицательно, линии электриче-



⁸ Saito Y., Uemura S., Hamaguchi K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V.37. L346—350.

Рис.7. Схема дисплея, в котором используется автоэлектронная эмиссия из нанотрубок.

зывается автоэлектронной эмиссией, кроме дисплеев, используется для создания выпрямителей⁹.

В обоих случаях берут два плоских электрода, один из которых покрывают слоем из углеродных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно ко второму. Если на электроды подается такое напряжение, что нанотрубка заряжается отрицательно, из нанотрубки на второй электрод излучается пучок электронов: ток в системе идет. При другой полярности нанотрубка заряжается положительно, электронная эмиссия из нее невозможна и ток в системе не идет.

Чтобы с помощью автоэлектронной эмиссии получить изображение, на аноде закрепляют люминофор. Электронный удар возбуждает молекулы люминофора, которые затем переходят в основное состояние, излучая фотоны. Например, при использовании в качестве люминофора сульфида цинка с добавками меди и алюминия наблюдается зеленое свечение, а при добавлении серебра — синее. Красный цвет получают с помощью легированного европием оксида иттрия.

Электромеханический резонанс

Преобразование электрических колебаний в механические требуется для создания различных устройств, например электроакустических головок. Для возбуждения колебаний нанотрубки под действием электрического поля¹⁰ ее закрепляют на одном из двух электродов, на этот раз под углом ко второму электроду. При подаче на электроды электрического напряжения трубка заряжается и за счет электростатического притяжения отклоняется ко второму электроду. Если на электроды подать переменное напряжение, частота которого совпадает с частотой собственных колебаний нанотрубки, зависящих от ее толщины и длины, возникнут механические колебания нанотрубки.

Квантовые провода

Теоретические и экспериментальные исследования электрических и магнитных свойств нанотрубок обнаружили ряд эффектов, которые указывают на квантовую природу переноса заряда в этих молекулярных проводах и могут быть использованы в электронных устройствах.

Проводимость обычного провода обратно пропорциональна его длине и прямо пропорциональна поперечному сечению, а в случае нанотрубки она не зависит ни от ее длины, ни от ее толщины и равна кванту проводимости $2e^2/h$

(12.9 кОм^{-1}) — предельному значению проводимости, которое отвечает свободному переносу делокализованных электронов по всей длине проводника. При обычной температуре наблюдаемое значение плотности тока (10^7 А·см^{-2}) на два порядка превосходит достигнутую сейчас плотность тока в сверхпроводниках¹¹.

Нанотрубка, которая находится при температурах около 1 К в контакте с двумя сверхпроводящими электродами, сама становится сверхпроводником. Этот эффект связан с тем, что куперовские электронные пары, образующиеся в сверхпроводящих электродах, не распадаются при прохождении через нанотрубку¹².

При низких температурах на металлических нанотрубках наблюдали ступенчатое возрастание тока (квантование проводимости) при увеличении напряжения смещения V , приложенного к нанотрубке: каждый скачок отвечает появлению очередного делокализованного уровня нанотрубки в промежутке между уровнями Ферми катода и анода (рис.6,а).

Нанотрубки обладают ярко выраженным магнитосопротивлением: электропроводность сильно зависит от индукции магнитного поля. Если приложить внешнее поле в направлении оси нанотрубки, наблюдаются заметные осцилляции электропроводности: колебательный характер зависимости последней от потока магнитной индукции Φ через нанотрубку объясняется эффектом Ааронова—Бома (зависимостью фазы электронной волны от Φ)¹³. В случае перпендикулярной ориентации поля наблюдается возрастание электропроводности, которое отражает модификацию энергетического спектра — образование уровня Ландау в точке пересечения валентной зоны и зоны проводимости, что дает рост плотности состояний на уровне Ферми.

Химическая модификация

Возможности использования нанотрубок в молекулярной электронике неизмеримо возрастают при переходе от чисто углеродных к химически модифицированным нанотрубкам. Например, благодаря наличию цилиндрической полости внутри углеродных нанотрубок удастся ввести различные элементы, включая тяжелые металлы¹⁴. Возможно добавление аддендов (например, атомов фтора) на внешнюю поверхность трубки. Кроме углеродных сейчас умеют полу-

⁹ Frank S., Poncharal P., Wang Z.L. et al. // Ibid. 1998. V.280. P.1744—1746.

¹⁰ Kasumov A.Yu., Deblock R., Kociak M. et al. // Ibid. 1999. V.284. P.1508—1511.

¹¹ Bachtold A., Strunk C., Salvetat J.P. // Nature. 1999. V.397. P.673—675.

¹² Loiseau A., Demoncey N., Stephan O. et al. // Science and Application of Nanotubes / Eds. D.Tomanek and R.J.Enbody. N.Y., 2000. P.1—16.

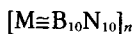
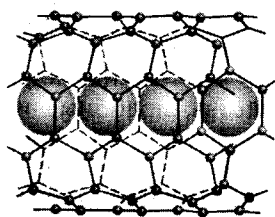
⁹ Heer W.A.de, Chatelain A., Ugarte D. // Science. 1995. V.270. P.1179—1180.

¹⁰ Poncharal P., Wang Z.L., Ugarte D. et al. // Ibid. 1999. V.283. P.1513—1516.

чать и бор-азотные нанотрубки. Во всех этих случаях должны получаться материалы с новыми и пока еще экспериментально не изученными свойствами. Подобно тому, как в начале 90-х годов перед квантовой химией стояла задача прогнозирования свойств чисто углеродных нанотрубок (с которой она блестяще справилась, вызвав бурный рост экспериментальных исследований), теперь требуются расчеты таких, существенно более сложных систем.

Металлизированные нанотрубки. Расчеты металлизированных нанотрубок потребовали разработки нового квантово-химического метода, названного нами методом линейаризованных присоединенных цилиндрических волн¹⁵. В этом методе принимается допущение, что система заключена в непроницаемый потенциальный барьер цилиндрической формы, причем в области атомов электронный потенциал сферически симметричен (практически совпадает с атомным), а в межатомном пространстве постоянен (рис.8). Тогда электронный спектр системы определяется свободным движением электронов в межатомном пространстве и рассеянием на атомных центрах.

Как показали расчеты¹⁶, внедрение переходных металлов в углеродные нанотрубки должно приводить к резкому возрастанию проводимости как полупроводниковых нанотрубок (за счет появления в запрещенной зоне электронных состояний металла), так и металлических (за счет повышения плотности состояний вблизи уровня Ферми). Все бор-азотные нанотрубки, в отличие от углеродных, независимо от их геометрии исходно должны быть широкозонными полупроводниками¹⁷. Внедрение же в них переходных металлов М с образованием структур типа представленной ниже



должно приводить к формированию металлической зонной структуры в системе. Исходная однотипность электронных свойств бор-азотных нанотрубок может быть полезна в технологическом плане, так как облегчает изготовление нанопроводов с более воспроизводимыми характеристиками.

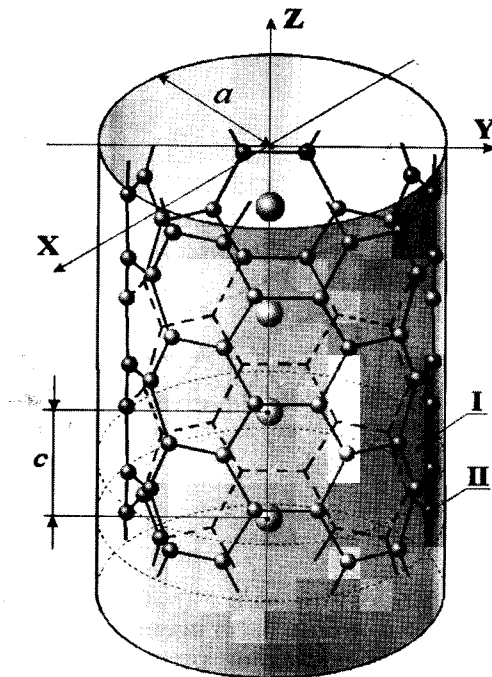


Рис.8. Легированная металлом (цветные шарики) углеродная нанотрубка внутри цилиндрического потенциального барьера. I — область постоянного межатомного потенциала, II — область атомного потенциала. (При расчетах атомные сферы считаются касающимися друг друга.)

ками. Если одну половину полупроводниковой нанотрубки заполнить металлом, а вторую оставить нетронутой, мы опять получим молекулярный гетеропереход металл—полупроводник. В случае бор-азотной нанотрубки это будет гетеропереход широкозонный полупроводник—металл, на основе которого можно конструировать нанодиоды и другие элементы, способные функционировать при высоких температурах.

Нанотрубки с аддендами. Гетеропереход может образоваться и при фторировании нанотрубок¹⁸. Учет стерических и π -электронных взаимодействий¹⁹ при расчетах полной энергии фторированных нанотрубок показал, что присоединение атомов F с внешней стороны нанотрубки более выгодно, чем с внутренней. При этом атомы фтора должны присоединяться сначала к открытым концам нанотрубок, а затем выстраиваться вдоль образующей.

¹⁵ Дьячков П.Н., Кепп О.М., Николаев А.В. // ДАН. 1999. Т.365. №2. С.105—110.

¹⁶ D'yachkov P.N., Кепп О.М. // Science and Application of Nanotubes. P.77—82.

¹⁷ Дьячков П.Н., Кирич Д.В. // ДАН. 1999. Т.369. №5. С.639—646; Они же. // Там же. 2000. Т.373. №3. С.344—349.

¹⁸ Кирич Д.В., Бреславская Н.Н., Дьячков П.Н. // Там же. 2000. Т.374. №1.

¹⁹ D'yachkov P.N., Breslavskaya N.N. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1997. V.397. P.199—211.

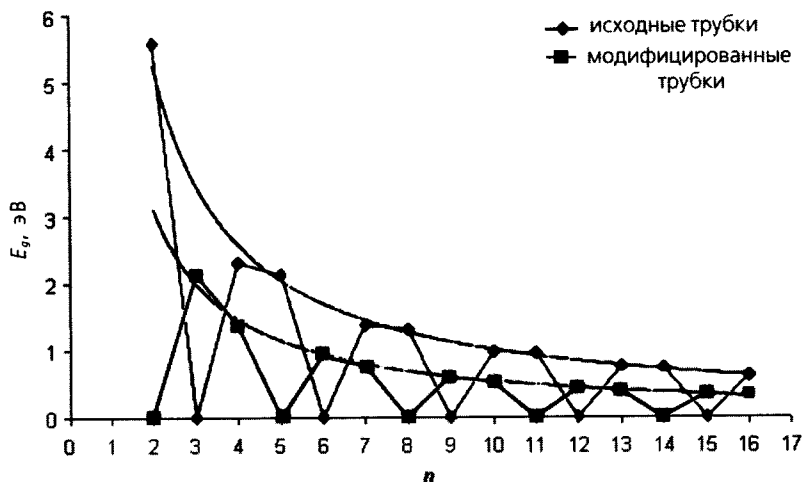
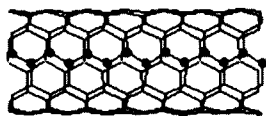
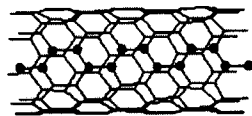


Рис.9. Зависимость ширины запрещенной зоны для исходных и модифицированных нанотрубок типа $(n, 0)$ от параметра их диаметра n .

В нанотрубках $F-(n, n)$ и $F-(n, 0)$, достаточно длинных, чтобы можно было пренебречь концевыми эффектами, последний тип присоединения будет основным:

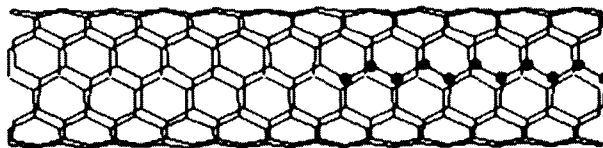


$F-(n, n)$



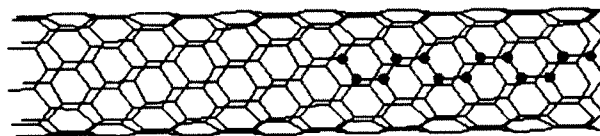
$F-(n, 0)$.

При добавлении фтора на внешнюю поверхность трубки меняется сетка π -связей, а значит — электрические и другие физические свойства. Как следует из расчетов, все нанотрубки $F-(n, n)$ — полуметаллы, у которых на краю зоны Бриллюэна щель отсутствует и, так как все нанотрубки (n, n) металлические, наполовину фторированные нанотрубки



будут представлять собой молекулярные гетеропереходы металл—полуметалл, независимо от их диаметра.

Согласно расчетам, щель запрещенной зоны у нанотрубок типа $F-(n, 0)$ исчезает, если $(n+1)$ кратно трем (рис.9). В остальных случаях модифицированные трубки — полупроводниковые. Так как в исходных, чисто углеродных нанотрубках $(n, 0)$, запрещенная зона отсутствует, если n кратно трем, то наполовину модифицированные нанотрубки $(n, 0)$



будут, в зависимости от диаметра, образовывать гетеропереходы различных типов. Если $(n - 1)$ кратно трем ($n = 3l + 1, l = 1, 2, \dots$), это будет гетеропереход полупроводник—полупроводник, причем ширина запрещенной щели в модифицированной части трубки примерно в два раза меньше, чем в исходной (рис.9). При других значениях n образуется гетеропереход металл—полупроводник, но при n , кратном трем, металлическому концу соответствует немодифицированная часть нанотрубки, а при $n = 3l + 2$ — модифицированная.

Итак, путем химической модификации различных участков одной нанотрубки будут создаваться сложные многофункциональные электронные устройства, подобные интегральным схемам современных компьютеров. Можно сказать, что здесь обрела вторую жизнь идея легирования полупроводниковых материалов, породившая современную электронику. Располагая столь перспективным объектом, как нанотрубки, мы имеем все основания на пороге XXI в. с оптимизмом смотреть в будущее технологии и ожидать новых качественных прорывов в этой сфере.

Работа поддержана РФФИ (Проект 00-03-32968) и выполнена в рамках Государственной научно-технической программы «Актуальные проблемы физики конденсированных сред. Направление: фуллерены и атомные кластеры» (№ 98061). ■